

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :C07D 409/10, 413/10, 417/10, A01N
43/56

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/26206

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

29. August 1996 (29.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00635

(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Februar 1996 (14.02.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 06 572.7

24. Februar 1995 (24.02.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VON DEYN, Wolfgang
[DE/DE]; Lüderitzstrasse 4, D-67434 Neustadt (DE).
HILL, Regina, Luise [DE/DE]; Ziegelofenweg 40, D-67346
Speyer (DE). KARDORFF, Uwe [DE/DE]; D 3.4, D-68159
Mannheim (DE). ENGEL, Stefan [DE/DE]; Friedrich-
Ebert-Strasse 13, D-65510 Idstein (DE). OTTEN, Martina
[DE/DE]; Gunterstrasse 28, D-67069 Ludwigshafen (DE).
VOSSSEN, Marcus [DE/DE]; Wilhelm-Wundt-Strasse 7,
D-68199 Mannheim (DE). PLATH, Peter [DE/DE]; Hans-
Balcke-Strasse 13, D-67227 Frankenthal (DE). RANG,
Harald [DE/DE]; Ziegeleistrasse 7, D-67122 Altrip (DE).
HARREUS, Albrecht [DE/DE]; Beuthener Strasse 10,
D-67063 Ludwigshafen (DE). KÖNIG, Hartmann [DE/DE];
Blumenstrasse 16, D-69115 Heidelberg (DE). WALTER,Helmut [DE/DE]; Grünstadter Strasse 82, D-67283
Obrigheim (DE). WESTPHALEN, Karl-Otto [DE/DE];
Mausbergweg 58, D-67346 Speyer (DE). MISSLITZ, Ulf
[DE/DE]; Am Herzel 40, D-67433 Neustadt (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT;
D-67056 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, GE,
HU, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, SG, SK, TR, UA,
US, UZ, VN, eurasisches Patent (AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PYRAZOL-4-YL-BENZOYL DERIVATIVES AND THEIR USE AS HERBICIDES

(54) Bezeichnung: PYRAZOL-4-YL-BENZOYLDERIVATE UND IHRE VERWENDUNG ALS HERBIZIDE

(57) Abstract

Pyrazol-4-yl-benzoyl derivatives have the formula

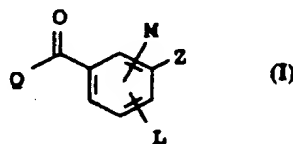
(I), in which the substituents have the following meanings:

L, M are hydrogen, C₁-C₆ alkyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₁-C₄ alkoxy, these groups being optionallysubstituted by 1 to 5 halogen atoms or C₁-C₄ alkoxy, halogen, cyano, nitro, a group -(Y)_n-S(O)_mR⁷ or a group -(Y)_n-CO-R⁸; Z is a 5

or 6-membered saturated or unsaturated heterocyclic rest, that contains 1 to 3 heteroatoms selected from the group that includes oxygen,

sulphur or nitrogen, optionally substituted by halogen, cyano, nitro, a group -CO-R⁸, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ halogen alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl,C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ halogen alkoxy, C₁-C₄ alkylthio, C₁-C₄ halogen alkylthio, di-C₁-C₄-alkylamino, a phenyl optionally substituted byhalogen, cyano, nitro C₁-C₄ alkyl or C₁-C₄ halogen alkyl or a twice bound oxygen that optionally in the tautomer form may also be ahydroxy group, or that forms a bicyclic system together with a condensed phenyl ring optionally substituted by halogen, cyano, nitro, C₁-C₄alkyl or C₁-C₄ halogen alkyl, with a condensed carbon cycle or with a second condensed heterocycle optionally substituted by halogen,cyano, nitro, C₁-C₄ alkyl, di-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ halogen alkoxy or C₁-C₄ halogen alkyl; Y is O, NR⁹; n equals 0 or 1;m equals 0, 1 or 2; R⁷ is C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ halogen alkyl or NR⁹R¹⁰; R⁸ is C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ halogen alkyl, C₁-C₄ alkoxy or NR⁹R¹⁰; R⁹is hydrogen or C₁-C₄ alkyl; R¹⁰ is C₁-C₄ alkyl; Q is a pyrazol ring linked at position 4 having the formula (II) in which R¹ is C₁-C₄ alkyl;R² is hydrogen or C₁-C₄ alkyl; and R³ is hydrogen, C₁-C₄ alkyl sulphonyl, phenyl sulphonyl or alkyl phenyl sulphonyl. Also disclosed are

the salts of compounds (I) usually utilized in agriculture.



(I)

(57) Zusammenfassung

Pyrazol-4-yl-benzoylderivate der Formel (I), in der die Substituenten folgende Bedeutung haben: L, M Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein bis fünf Halogenatome oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können, Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -(Y)_n-S(O)_mR⁷ oder eine Gruppe -(Y)_n-CO-R⁸; Z ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gesättigter oder ungesättigter Rest, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, der gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -CO-R⁸, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Di-C₁-C₄-Alkylamino, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder einen doppeltgebundenen Sauerstoff, der gegebenenfalls auch in der tautomeren Form als Hydroxygruppe vorliegen kann, substituiert ist oder der mit einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten Phenylring, einem ankondensierten Carbocyclus oder einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Di-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten zweiten Heterocyclus ein bicyclisches System bildet; Y O, NR⁹; n null oder eins; m null, eins oder zwei; R⁷ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder NR⁹R¹⁰; R⁸ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, oder NR⁹R¹⁰; R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; R¹⁰ C₁-C₄-Alkyl; Q ein in Stellung 4 verknüpfter Pyrazolring der Formel (II), in welcher R¹ C₁-C₄-Alkyl; R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; und R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Alkylphenylsulfonyl bedeuten, sowie landwirtschaftlich übliche Salze der Verbindungen (I).

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

PYRAZOL-4-YL-BENZOYLDERIVATE UND IHRE VERWENDUNG ALS HERBIZIDE

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyrazolyl-benzoylderivate mit herbizider Wirkung, Verfahren zur Herstellung der Pyrazolyl-benzoylderivate, Mittel welche diese enthalten sowie die Verwen-

10 kämpfung.

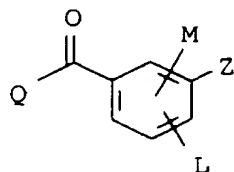
Aus der Literatur sind herbizidwirksame Pyrazolyl-benzoylderivate bekannt, beispielsweise aus EP 352543.

15 Die herbiziden Eigenschaften der bekannten Verbindungen sowie die Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen können jedoch nur be-
dingt befriedigen.

Die Aufgabe bestand darin neue Pyrazolyl-benzoylderivate mit ver-
20 besserten Eigenschaften zu finden.

Es wurden nun neue Pyrazolyl-benzoylderivate der Formel I gefun-
den

25



I

30 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L, M Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl,
C₁-C₄-Alkoxy, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein bis
fünf Halogenatome oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können,
Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -(Y)_n-S(O)_mR⁷ oder eine
35 Gruppe -(Y)_n-CO-R⁸

Z ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gesättigter oder
ungesättigter Rest, enthaltend ein bis drei Heteroatome, aus-
gewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff,
der gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe
40 -CO-R⁸, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl,
C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio,
C₁-C₄-Halogenalkylthio, Di-C₁-C₄-Alkylamino, gegebenenfalls
durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogen-
alkyl substituiertes Phenyl oder eine Oxogruppe, die gegebe-

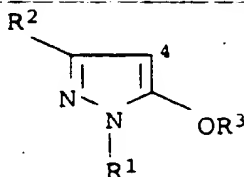
45 nenfalls auch in der tautomeren Form als Hydroxygruppe vor-
liegen kann, substituiert ist oder der mit einem ankonden-
sierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro,

2

- 5 C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten Phenylring, einem ankondensierten Carbocyclus oder einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Di-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten zweiten Heterocyclus ein bicyclisches System bildet.

- Y O, NR⁹
 n null oder eins
 m null, eins oder zwei
 10 R⁷ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder NR⁹R¹⁰
 R⁸ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, oder NR⁹R¹⁰
 R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl
 R¹⁰ C₁-C₄-Alkyl
 Q ein in Stellung 4 verknüpfter Pyrazolring der Formel II

15



II

- 20 in welcher

- R¹ C₁-C₄-Alkyl
 R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl und
 R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Alkyl-phenylsulfonyl bedeuten,

25

sowie landwirtschaftlich übliche Salze der Verbindungen I.

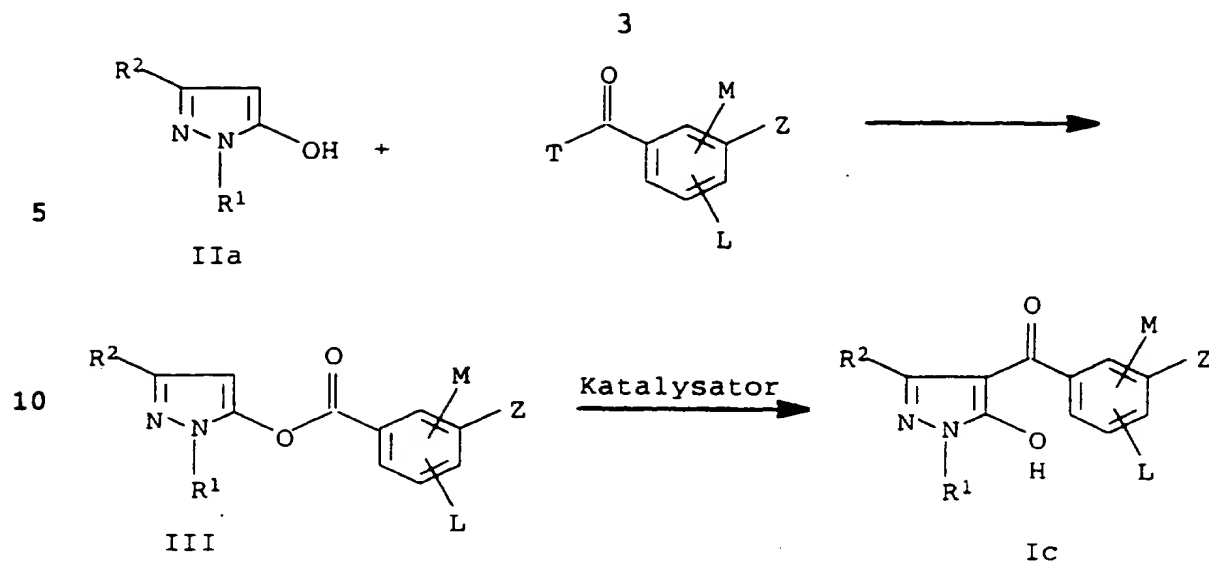
Verbindungen der Formel I erhält man dadurch, daß man 5-Hydroxy-pyrazole der Formel IIa mit einem Benzoylderivat der Formel III

- 30 CT = Cl) acyliert und den gebildeten Pyrazolester zu den Verbindungen der Formel Ic umlagert.

35

40

45



In den oben genannten Formeln haben T = Halogen und L, M und Z die eingangs angegebene Bedeutung.

- 20 Der erste Schritt der Reaktionsabfolge, die Acylierung, erfolgt in allgemein bekannter Weise, z. B. durch Zugabe eines Benzoylderivates der Formel III (T = Cl) zur Lösung oder Suspension eines 5-Hydroxypyrazols IIa in Gegenwart einer Hilfsbase. Die Reak-
- 25 äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein geringer Überschuß der Hilfsbase, z.B. 1,2 bis 1,5 Moläquivalente, bezogen auf II, kann u.U. von Vorteil sein.

- Als Hilfsbase eignen sich z.B. tertiäre Alkylamine, Pyridin oder
- 30 Alkalicarbonate, während als Lösungsmittel Methylenchlorid, Diethylether, Toluol oder Essigsäureethylester verwendet werden können. Während der Zugabe des Säurechlorids wird die Reaktionsmischung vorteilhaft auf 0 - 10°C gekühlt, danach wird bei höherer Temperatur, z.B. bei einer Temperatur von 25 - 50°C gerührt, bis
- 35 die Umsetzung beendet ist.

- Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise, z.B. wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase und Entfernung des Lösungs-
- 40 mittels kann der rohe 5-Hydroxypyrazolester ohne weitere Reinigung zur Umlagerung eingesetzt werden. Herstellungsbeispiele für Benzoessäureester von 5-Hydroxy-pyrazolen findet man z. B. in EP-A-282 944 oder US 4,643,757.

- 45 Die Umlagerung der 5-Hydroxypyrazolester zu den Verbindungen der Formel I.c erfolgt zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 20°C bis 40°C in einem Lösungsmittel und in Gegenwart einer Hilfsbase sowie

mit Hilfe einer Cyanoverbindung als Katalysator. Als Lösungsmittel können z.B. Acetonitril, Methylenchlorid, 1,2-Dichlor-ethan, Essigsäureethylester oder Toluol verwendet werden. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Acetonitril. Als Hilfsbase eignen sich 5 tertiäre Alkylamine, Pyridin oder Alkalicarbonate, die in äquimolarer Menge oder bis zu vierfachem Überschuß eingesetzt werden. Bevorzugte Hilfsbase ist Triethylamin in doppelter Menge. Als Katalysator eignen sich Cyanidverbindungen, wie Kaliumcyanid oder Aceton-cyanhydrin, z.B. in einer Menge von 1 bis 50, insbesondere 5-20 Molprozent, bezogen auf den 5-Hydroxy-pyrazolester. Bevorzugt setzt man Acetoncyanhydrin z.B. in Mengen von 10 Molprozent zu.

Beispiele zur Umlagerung von Benzoesäureestern von 5-Hydroxypyrazolen findet man z. B. in EP-A-282-944 oder US 4,643,757, jedoch wird dort lediglich Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat in Dioxan als Katalysator verwendet. Die Verwendung von Kaliumcyanid oder Acetoncyanhydrin ist zwar im Zusammenhang mit der analogen Umlagerung von Enolestern von Cyclohexan-1,3-dionen bekannt 20 (US 4,695,673), jedoch sind aus der Literatur keine Beispiele bekannt, daß sich Cyanidverbindungen besonders gut zur Fries-Umlagerung von O-Acylderivaten des 5-Hydroxypyrazols eignen.

Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise, z.B. wird das Reaktionsgemisch mit verdünnten Mineralsäuren wie 5 % Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert und extrahiert z.B. mit Methylenchlorid oder Essigsäureethylester. Zur Reinigung wird der Extrakt mit kalter 5 - 10 % Alkalicarbonatlösung extrahiert, wobei das Endprodukt in die wäßrige Phase übergeht. Durch Ansäuern der wäßrigen 30 Lösung wird das Produkt der Formel Ic ausgefällt, oder erneut mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten 5-Hydroxypyrazole der Formel 35 II sind bekannt und können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A 240 001 und J. Prakt. Chem. 315, 382 (1973)). 1,3-Dimethyl-5-hydroxypyrazol ist eine käufliche Verbindung.

40 Benzoesäurederivate der Formel III lassen sich folgendermaßen herstellen:

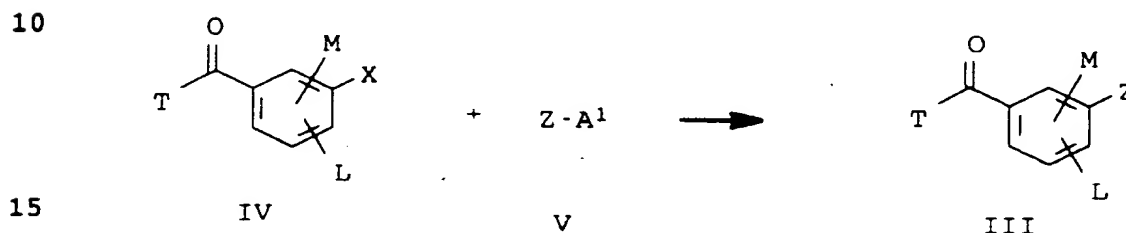
Benzoylhalogenide wie beispielsweise Benzoylchloride der Formel III (T = Cl) werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung 45 der Benzoesäuren der Formel III (T = OH) mit Thionylchlorid hergestellt.

5

Die Benzoessäuren der Formel III (T = OH) können in bekannter Weise durch saure oder basische Hydrolyse aus den entsprechenden Estern der Formel III (T = C₁-C₄-Alkoxy) hergestellt werden.

5 Die Zwischenprodukte der Formel III lassen sich z.B. gemäß Schema 2 und 3 auf den im folgenden beschriebenen Wegen darstellen.

Schema 2



T C₁-C₄-Alkoxy,

X Cl, Br, J, -OS(O)₂CF₃, -OS(O)₂F

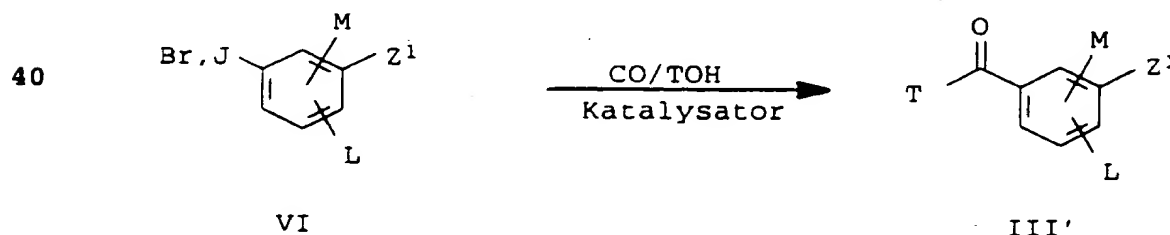
A¹ Sn(C₁-C₄-Alkyl)₃, B(OH)₂, ZnHal, wobei Hal für Cl oder Br steht

L, M, Z wie oben definiert.

Danach lassen sich die Arylhalogenverbindungen oder Arylsulfonate IV in an sich bekannter Weise mit Heteroarylstannaten (Stille-
25 Kupplungen), Heteroaryl-Borverbindungen (Suzuki-Kupplungen) oder Heteroaryl-Zinkverbindungen (Negishi-Reaktion) V (vgl. z.B. Synthesis 1987, 51-53, Synthesis 1992, 413) in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Übergangsmetallkatalysators und gegebenenfalls einer Base zu den neuen Verbindungen der allgemeinen Formel III umsetzen.

Die Benzoessäurederivate der Formel III können auch erhalten werden, indem man entsprechende brom- oder iods substituierte Verbindungen der Formel VI

35
Schema 3



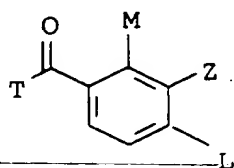
Z¹ Z oder CN

T OH, C₁-C₄-Alkoxy

in der L und M die obengenannte Bedeutung haben, in Gegenwart eines Palladium-, Nickel-, Cobalt- oder Rhodium-Übergangsmetall-
5 katalysators und einer Base mit Kohlenmonoxid und Wasser unter erhöhtem Druck umgesetzt.

Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Benzoylderivate der Formel IIIa

10



IIIa

15

in der T, L, M und Z die folgende Bedeutung haben:

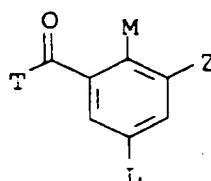
T Chlor, OH oder C₁-C₄-Alkoxy

20 L C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano

M C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy,
25 C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano

Z wie oben angegeben.

30 Bevorzugt sind auch Benzoylderivate der Formel IIIB



IIIB

35

in der T, L, M und Z die folgende Bedeutung haben:

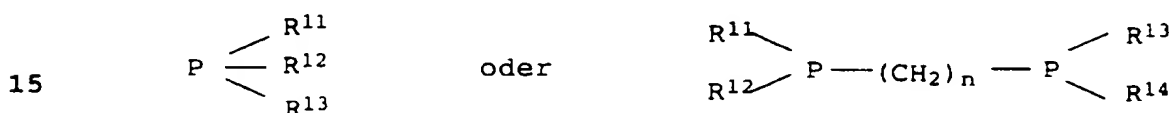
T Chlor, OH oder C₁-C₄-Alkoxy

40 L, M C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano

Z wie oben angegeben.

45

Die Katalysatoren Nickel, Cobalt, Rhodium und insbesondere Palladium können metallisch oder in Form üblicher Salze wie in Form von Halogenverbindungen, z.B. PdCl_2 , $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Acetaten, z.B. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Cyaniden usw. in den bekannten Wertigkeitsstufen vorliegen. Ferner können Metallkomplexe mit tertiären Phosphinen, Metallalkylcarbonyle, Metallcarbonyle, z.B. $\text{CO}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Metallcarbonyl-Komplexe mit tertiären Phosphinen, z.B. $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$, oder mit tertiären Phosphinen komplexierte Übergangsmetallsalze vorliegen. Die letztgenannte Ausführungsform ist insbesondere im Fall von Palladium als Katalysator bevorzugt. Dabei ist die Art der Phosphinliganden breit variabel. Beispielsweise lassen sie sich durch folgende Formeln wiedergeben:



wobei n die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 bedeutet und die Reste R^{11} bis R^{14} für niedermolekulares Alkyl, z.B. C_1 - C_6 -Alkyl, Aryl, C_1 - C_4 -Alkylaryl, z.B. Benzyl, Phenethyl oder Aryloxy stehen. Aryl ist z.B. Naphthyl, Anthryl und vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei man hinsichtlich der Substituenten nur auf deren Inertheit gegenüber der Carboxylierungsreaktion zu achten hat, ansonsten können sie breit variiert werden und umfassen alle inerten C-organischen Reste wie C_1 - C_6 -Alkylreste, z.B. Methyl, Carboxylreste wie COOH , COOM (M ist z.B. ein Alkali-Erdalkalimetall oder Ammoniumsalz), oder C-organische Reste über Sauerstoff gebunden wie C_1 - C_6 -Alkoxyreste.

Die Herstellung der Phosphinkomplexe kann in an sich bekannter Weise, z.B. wie in den eingangs genannten Dokumenten beschrieben, erfolgen. Beispielsweise geht man von üblichen kommerziell erwerblichen Metallsalzen wie PdCl_2 oder $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ aus und fügt das Phosphin z.B. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan hinzu.

Die Menge an Phosphin, bezogen auf das Übergangsmetall, beträgt üblicherweise 0 bis 20, insbesondere 0,1 bis 10 Moläquivalente, besonders bevorzugt 1 bis 5 Moläquivalente.

Die Menge an Übergangsmetall ist nicht kritisch. Natürlich wird man aus Kostengründen eher eine geringe Menge, z.B. von 0,1 bis 10 Mol.-%, insbesondere 1 bis 5 Mol.-%, bezogen auf den Ausgangsstoff VI verwenden.

Zur Herstellung der Benzoesäuren III ($\text{T} = \text{OH}$) führt man die Umsetzung mit Kohlenmonoxid und mindestens äquimolaren Mengen an Wasser, bezogen auf die Ausgangsstoffe VI durch. Der Reakti-

onspartner Wasser kann gleichzeitig auch als Lösungsmittel dienen, d.h. die maximale Menge ist nicht kritisch.

Es kann aber auch je nach Art der Ausgangsstoffe und der verwendeten Katalysatoren von Vorteil sein, anstelle des Reaktionspartners ein anderes inertes Lösungsmittel oder die für die Carboxylierung verwendete Base als Lösungsmittel zu verwenden.

Als inerte Lösungsmittel kommen für Carboxylierungsreaktionen übliche Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Hexan, Pentan, Cyclohexan, Ether z.B. Methyl-tert.butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethoxyethan, substituierte Amide wie Dimethylformamid, persubstituierte Harnstoffe wie Tetra-C₁-C₄-alkylharnstoffe oder Nitrile wie Benzonitril oder Acetonitril in Betracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens verwendet man einen der Reaktionspartner, insbesondere die Base, im Überschuß, so daß kein zusätzliches Lösungsmittel erforderlich ist.

20

Für das Verfahren geeignete Basen sind alle inerten Basen, die den bei der Umsetzung freiwerdenden Jodwasserstoff bzw. Bromwasserstoff zu binden vermögen. Beispielsweise sind hier tertiäre Amine wie tert.-Alkylamine, z.B. Trialkylamine wie Triethylamin, cyclische Amine wie N-Methylpiperidin oder N,N'-Dimethylpiperazin, Pyridin, Alkali- oder -hydrogencarbonate, oder tetraalkylsubstituierte Harnstoffderivate wie Tetra-C₁-C₄-alkylharnstoff, z.B. Tetramethylharnstoff, zu nennen.

25

Die Menge an Base ist nicht kritisch, üblicherweise werden 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Mol verwendet. Bei gleichzeitiger Verwendung der Base als Lösungsmittel, wird die Menge in der Regel so bemessen, daß die Reaktionspartner gelöst sind, wobei man aus Praktikabilitätsgründen unnötig hohe Überschüsse vermeidet, um Kosten zu sparen, kleine Reaktionsgefäße einsetzen zu können und den Reaktionspartnern maximalen Kontakt zu gewährleisten.

35

Während der Umsetzung wird der Kohlenmonoxidruck so eingestellt, daß immer ein Überschuß an CO, bezogen auf VI vorliegt. Vorzugsweise liegt der Kohlenmonoxidruck bei Raumtemperatur bei 1 bis 250 bar, insbesondere 5 bis 150 bar CO.

40

Die Carbonylierung wird in der Regel bei Temperaturen von 20 bis 250°C, insbesondere bei 30 bis 150°C kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Bei diskontinuierlichem Betrieb wird zweckmäßigerweise zur Aufrechterhaltung eines konstanten Druckes

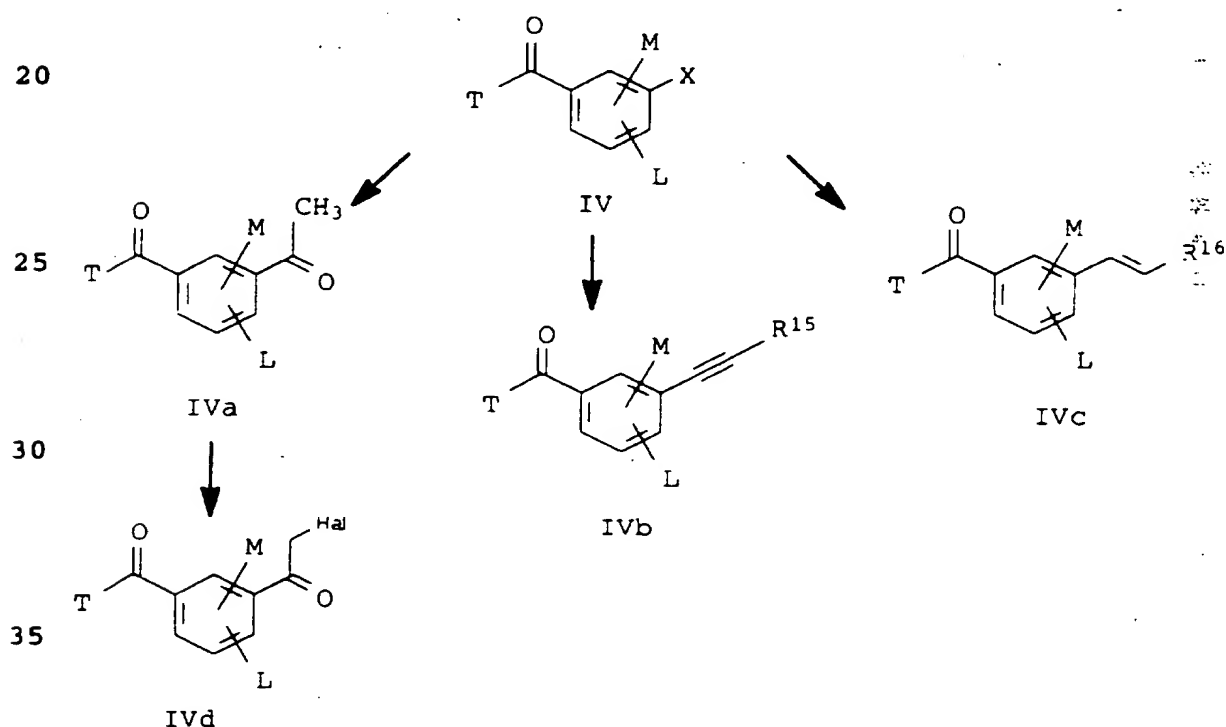
45

kontinuierlich Kohlenmonoxid auf das Umsetzungsgemisch aufgebracht.

Die als Ausgangsverbindungen benutzten Arylhalogenverbindungen VI sind bekannt oder können leicht durch geeignete Kombination bekannter Synthesen hergestellt werden.

Beispielsweise können die Halogenverbindungen VI durch Sandmeyer-Reaktion aus entsprechenden Anilinen erhalten werden, die ihrerseits durch Reduktion von geeigneten Nitroverbindungen (vgl. z.B. für VI mit $Z^1 = \text{CN}$: Liebigs Ann. Chem. 1980, 768-778) synthetisiert werden. Die Arylbromide VI können außerdem durch direkte Bromierung geeigneter Ausgangsverbindungen erhalten werden [vgl. z.B. Monatsh. Chem. 99, 815-822 (1968)].

Schema 4



- 40
- 45
- T $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$
- X Cl, Br, J, $-\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$, $-\text{OS}(\text{O})_2\text{F}$
- L, M, Z wie oben definiert
- R^{15} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$, ggf. subst. Phenyl oder Trimethylsilyl,
- R^{16} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$ oder ggf. subst. Phenyl.

Ausgehend von den Arylhalogenverbindungen oder Arylsulfonaten IV lassen sich in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Übergangsmetallkatalysators und gegebenenfalls einer Base Arylmethylketone IVa nach literaturbekannten Verfahren durch Umsetzung mit Vinylalkylethern und anschließende Hydrolyse herstellen [vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 32, 1753-1756 (1991)].

Die ethinylierten Aromaten IVb können in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Arylhalogenverbindungen oder Arylsulfonaten IV mit substituierten Acetylenen in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Übergangsmetallkatalysators hergestellt werden (z.B. Heterocycles, 24, 31-32 (1986)). Derivate IVb mit $R^{15} = H$ erhält man zweckmäßigerweise aus den Silylverbindungen IVb, $R^{15} = -Si(CH_3)_3$ [J.Org.Chem. 46, 2280-2286 (1981)].

15

Durch Heck-Reaktion von Arylhalogenverbindungen oder Arylsulfonaten IV mit Olefinen in Gegenwart eines Palladiumkatalysators werden die Arylalkene IVc erhalten (vgl. z.B. Heck, Palladium Reagents in Organic Synthesis, Academic Press, London 1985 bzw. Synthesis 1993, 735-762).

Die als Ausgangsverbindungen benutzten Benzoylderivate IV sind bekannt [vgl. z.B. Coll. Czech. Chem. Commn. 40, 3009-3019 (1975)] oder können leicht durch geeignete Kombination bekannter Synthesen hergestellt werden.

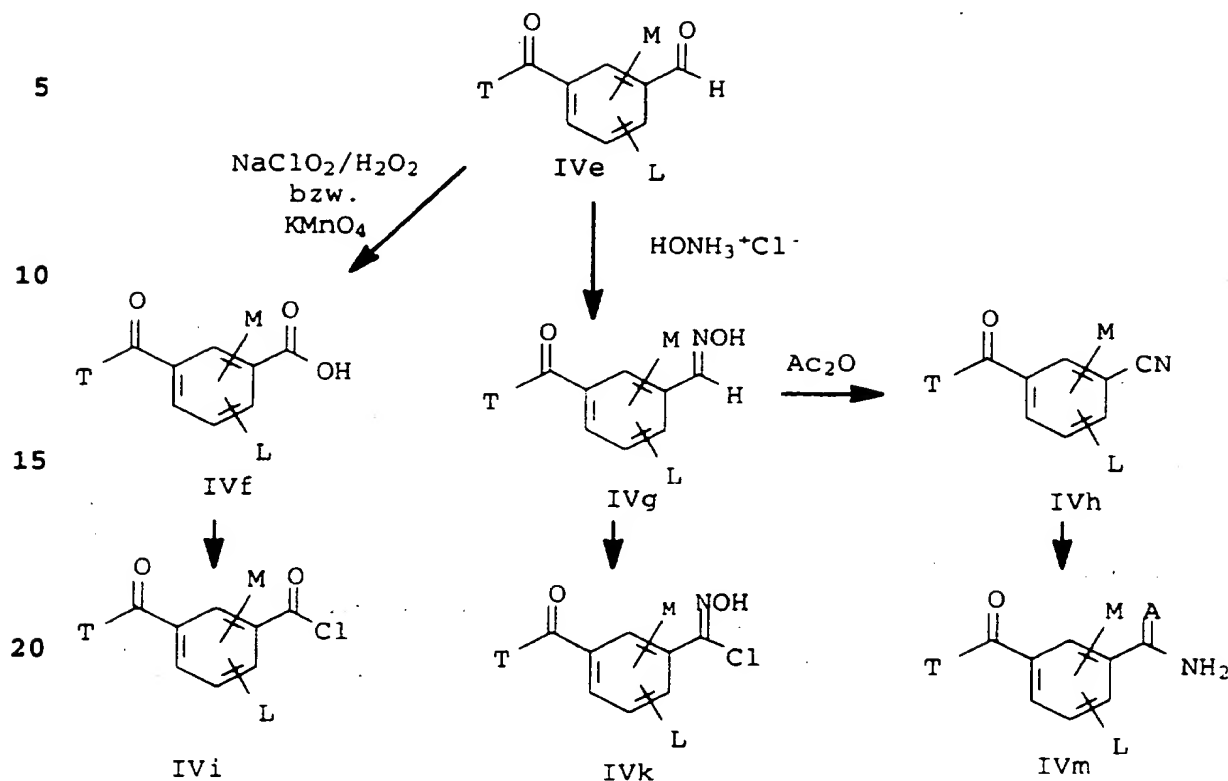
Beispielsweise können die Sulfonate IV ($X = -OS(O)_2CF_3$, $-OS(O)_2F$) aus den entsprechenden Phenolen, die ihrerseits bekannt sind (vgl. z.B. EP 195247) oder nach bekannten Methoden hergestellt werden können, erhalten werden (vgl. z.B. Synthesis 1993, 735-762).

Die Halogenverbindungen IV ($X = Cl$, Br oder I) können beispielsweise durch Sandmeyer-Reaktion aus entsprechenden Anilinen erhalten werden.

40

45

Schema 5



A S, NH oder NOH

T ist $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ und L, M wie oben definiert.

Isophthalsäurederivate IVf können aus den Aldehyden IVE nach be-
 30 kannten Verfahren hergestellt werden [s. J. March Advanced
 Organic Chemistry 3. Aufl., S. 629ff, Wiley-Interscience
 Publication (1985)].

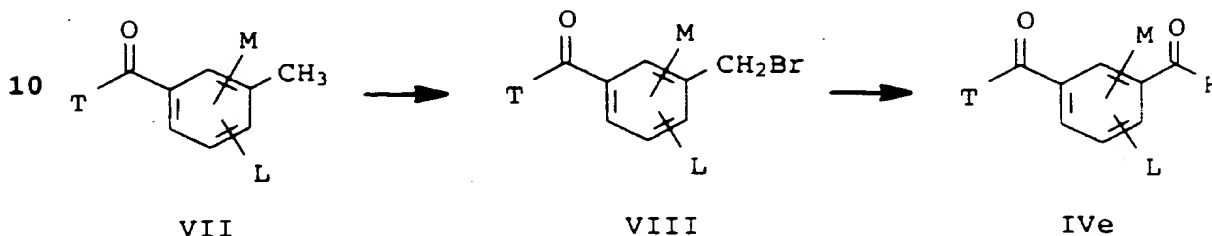
Die Oxime IVg erhält man vorteilhaft dadurch, daß man in an sich
 35 bekannter Weise Aldehyde IVE mit Hydroxylamin umsetzt [s. J.
 March Advanced Organic Chemistry 3. Aufl., S. 805-806, Wiley-In-
 terscience Publication (1985)].

Die Umwandlung der Oxime IVg in Nitrile IVh kann ebenfalls nach
 40 an sich bekannten Verfahren erfolgen [s. J. March Advanced
 Organic Chemistry 3. Aufl., S. 931-932, Wiley-Interscience
 Publication (1985)].

Die als Ausgangsverbindungen benötigten Aldehyde IVe sind bekannt oder nach bekannten Methoden herstellbar. Beispielsweise können sie gemäß Schema 6 aus den Methylverbindungen VII synthetisiert werden.

5

Schema 6



15

Die Reste T, M und L haben die unter Schema 5 genannte Bedeutung. Die Methylverbindungen VII können nach allgemein bekannten Methoden, beispielsweise mit N-Bromsuccinimid oder 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin, zu den Benzylbromiden VIII umgesetzt werden. Die

Umsetzung von Benzylbromiden zu Benzaldehyden IVe ist ebenfalls literaturbekannt [vgl. Synth. Commun. 22 1967-1971 (1992)].

Die Vorprodukte IVa bis IVh eignen sich zum Aufbau heterocyclischer Zwischenprodukte III.

25

Beispielsweise können aus den Acetophenonen IVa über die halogenierte Zwischenstufe IVD 5-Oxazolyl- [vgl. z.B. J. Heterocyclic Chem., 28, 17-28 (1991)] oder 4-Thiazolyl-derivate [vgl. z.B. Metzger, Thiazoles in: The Chemistry of heterocyclic

compounds, Vol. 34 S. 175ff (1976)] erhalten werden.

Die Acetylene IVb bzw. die Alkene IVc eignen sich zum Aufbau von 4-Isioxazolyl-, 5-Isioxazolyl-, 4,5-Dihydroisoxazol-4-yl-, 4,5-Dihydroisoxazol-5-yl-derivaten [vgl. z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. X/3, S. 843ff (1965)].

Aus den Benzoesäuren IVf bzw. den daraus nach Standardverfahren erhältlichen Säurechloriden IVi können beispielsweise nach literaturbekannten Verfahren 2-Oxazolyl-, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl-, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl-derivate [vgl. z.B. J. Heterocyclic Chem., 28, 17-28 (1991)] oder 2-Pyrrolyl-derivate [vgl. z.B. Heterocycles 26, 3141-3151 (1987)] hergestellt werden.

1,2,4-Triazol-3-yl-derivate sind aus Benzonitrilen IVh nach bekannten Methoden [vgl. z.B. J. Chem. Soc. 3461-3464 (1954)] herzustellen.

Aus den Benzoessäuren IVf bzw. den daraus nach Standardverfahren erhältlichen Säurechloriden IVi können beispielsweise nach literaturbekannten Verfahren 2-Oxazolyl-, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl-, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl-derivate [vgl. z.B. J. Heterocyclic Chem., 5 28, 17-28 (1991)] oder 2-Pyrrolyl-derivate [vgl. z.B. Heterocycles 26, 3141-3151 (1987)] hergestellt werden.

1,2,4-Triazol-3-yl-derivate sind aus Benzonitrilen IVh nach bekannten Methoden [vgl. z.B. J. Chem. Soc. 3461-3464 (1954)] her-
10 zustellen.

Die Benzonitrile IVh können über die Zwischenstufe der Thioamide, Amidoxime oder Amidine IVm in 1,2,4-Oxadiazol-3-yl- [vgl. z.B. J. Heterocyclic Chem., 28, 17-28 (1991)] 2-Thiazolyl-, 4,5-Dihydro-thiazol-2-yl- oder 5,6-Dihydro-4-H-1,3-thiazin-2-yl-derivate
15 [vgl. z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. E5, S. 1268ff (1985)] umgewandelt werden. Aus den Thioamiden IVm (A=S) sind nach literaturbekannten Verfahren auch 1,2,4-Thiadiazol-5-yl-derivate [vgl. z.B. J. Org. Chem. 45
20 3750-3753 (1980)] oder 1,3,4-Thiadiazol-2-yl-derivate [vgl. z.B. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1987-1991 (1982)] erhältlich.

Die Umwandlung von Oximen IVg in 3-Isoxazolyl-derivate kann in-ansich bekannter Weise über die Zwischenstufe der Hydroxamsäure-
25 chloride IVk erfolgen [vgl. z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. X/3, S. 843ff (1965)].

Im Hinblick auf die bestimmungsgemäße Verwendung der Benzoylderivate der allgemeinen Formel I kommen als Substituenten folgende
30 Reste in Betracht:

L, M Wasserstoff,

C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl,
35 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl,
40 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl oder 1-Ethyl-2-methylpropyl,

insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Methylethyl, 1-Methylpropyl,
45 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl und 1,1-Dimethylpropyl;

- C₂-C₆-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-4-butenyl, 5 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 10 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl,
-
- 15 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und Ethyl-2-methyl-2-propenyl,

insbesondere 1-Methyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-butenyl,

- 20 1,1-Dimethyl-2-propenyl und 1,1-Dimethyl-2-butenyl;

- C₂-C₆-Alkynyl wie Propargyl, 2-Butinyl, 3-Butenyl, 2-Pentynyl, 3-Pentynyl, 4-Pentynyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 25 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentynyl, 1-Methyl-3-pentynyl, 1-Methyl-4-pentynyl, 3-Methyl-4-pentynyl, 4-Methyl-2-pentynyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 30 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, 1-Methylethoxy, n-Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy und 1,1-Dimethylethoxy,

- 35 insbesondere C₁-C₃-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy,

wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein bis fünf Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Fluor und Chlor oder C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt substituiert sein

- 40 können.

Die vorstehend definierte Gruppe $-(Y)_n-S(O)_mR^7$ steht beispielsweise für

15

C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, 1-Methylethylthio, n-Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio;

5 C₁-C₄-Alkylsulfinyl wie Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n-Propylsulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl, n-Butylsulfinyl, 1-Methylpropylsulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl und 1,1-Dimethylethylsulfinyl, insbesondere Methylsulfinyl;

10 C₁-C₄-Alkylsulfonyl wie Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n-Propylsulfonyl, 1-Methylethylsulfonyl, n-Butylsulfonyl, 1-Methylpropylsulfonyl, 2-Methylpropylsulfonyl und 1,1-Dimethylethylsulfonyl, insbesondere Methylsulfonyl;

15 C₁-C₄-Alkoxysulfonyl wie Methoxysulfonyl, Ethoxysulfonyl, n-Propoxysulfonyl, 1-Methylethoxysulfonyl, n-Butoxysulfonyl, 1-Methylpropoxysulfonyl, 2-Methylpropoxysulfonyl und 1,1-Dimethylethoxysulfonyl, insbesondere Methoxysulfonyl;

20 N-C₁-C₄-Alkylsulfamoyl wie N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-n-Propylsulfamoyl, N-1-Methylethylsulfamoyl, N-n-Butylsulfamoyl, N-1-Methylpropylsulfamoyl, N-2-Methylpropylsulfamoyl und N-1,1-Dimethylethylsulfamoyl, insbesondere N-Methylsulfamoyl;

25 N-C₁-C₄-Alkylsulfinamoyl wie N-Methylsulfinamoyl, N-Ethylsulfinamoyl, N-n-Propylsulfinamoyl, N-1-Methylethylsulfinamoyl, N-n-Butylsulfinamoyl, N-1-Methylpropylsulfinamoyl, N-2-Methylpropylsulfinamoyl und N-1,1-Dimethylethylsulfinamoyl, insbesondere N-Methylsulfinamoyl;

30

Di-C₁-C₄-Alkylsulfamoyl wie Dimethylsulfamoyl, Diethylsulfamoyl, Dipropylsulfamoyl, Dibutylsulfamoyl, N-Methyl-N-ethylsulfamoyl, N-Methyl-N-propylsulfamoyl, N-Methyl-N-1-methylethylsulfamoyl, N-Methyl-N-1,1-Dimethylethylsulfamoyl, Di-1-Methylethylsulfamoyl,

35 N-Ethyl-N-1-Methylethylsulfamoyl und N-Ethyl-N-1,1-dimethylethylsulfamoyl; insbesondere Dimethylsulfamoyl;

Di-C₁-C₄-Alkylsulfinamoyl wie Dimethylsulfinamoyl, Diethylsulfinamoyl, Dipropylsulfinamoyl, Dibutylsulfinamoyl, N-Methyl-N-ethylsulfinamoyl, N-Methyl-N-propylsulfinamoyl, N-Methyl-N-1-methylethylsulfinamoyl, N-Methyl-N-1,1-Dimethylethylsulfinamoyl, Di-1-Methylethylsulfinamoyl, N-Ethyl-N-1-Methylethylsulfinamoyl und N-Ethyl-N-1,1-dimethylethylsulfinamoyl; insbesondere Dimethylsulfinamoyl,

45

16

C₁-C₄-Alkylsulfinyloxy wie Methylsulfinyloxy, Ethylsulfinyloxy, n-Propylsulfinyloxy, 1-Methylethylsulfinyloxy, n-Butylsulfinyloxy, 1-Methylpropylsulfinyloxy, 2-Methylpropylsulfinyloxy und 1,1-Dimethylethylsulfinyloxy, insbesondere Methylsulfinyloxy;

5

C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy wie Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n-Propylsulfonyloxy, 1-Methylethylsulfonyloxy, n-Butylsulfonyloxy, 1-Methylpropylsulfonyloxy, 2-Methylpropylsulfonyloxy und 1,1-Dimethylethylsulfonyloxy, insbesondere Methylsulfonyloxy;

10

C₁-C₄-Alkylsulfinylamino wie Methylsulfinylamino, Ethylsulfinylamino, n-Propylsulfinylamino, 1-Methylethylsulfinylamino, n-Butylsulfinylamino, 1-Methylpropylsulfinylamino, 2-Methylpropylsulfinylamino und 1,1-Dimethylethylsulfinylamino, insbesondere Me-

15 thylsulfinylamino;

C₁-C₄-Alkylsulfonylamino wie Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n-Propylsulfonylamino, 1-Methylethylsulfonylamino, n-Butylsulfonylamino, 1-Methylpropylsulfonylamino, 2-Methylpropylsulfonylamino und 1,1-Dimethylethylsulfonylamino, insbesondere

20

Methylsulfonylamino;

N-C₁-C₄-Alkylsulfinyl-N-methyl-amino wie N-Methylsulfinyl-N-methyl-amino, N-Ethylsulfinyl-N-methyl-amino, N-n-Propylsulfinyl-N-methyl-amino, N-1-Methylethylsulfinyl-N-methyl-amino, N-n-Butylsulfinyl-N-methyl-amino, N-1-Methylpropylsulfinyl-N-methyl-amino, N-2-Methylpropylsulfinyl-N-methyl-amino und N-1,1-Dimethylethylsulfinyl-N-methyl-amino, insbesondere N-Methylsulfinyl-N-methyl-

25

amino;

30

N-C₁-C₄-Alkylsulfinyl-N-ethyl-amino wie N-Methylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-Ethylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-n-Propylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-1-Methylethylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-n-Butylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-1-Methylpropylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-2-Methylpropylsulfinyl-N-ethyl-amino und N-1,1-Dimethylethylsulfinyl-N-ethyl-amino, insbesondere N-Methylsulfinyl-N-ethyl-amino;

35

N-C₁-C₄-Alkylsulfonyl-N-methyl-amino wie N-Methylsulfonyl-N-methyl-amino, N-Ethylsulfonyl-N-methyl-amino, N-n-Propylsulfonyl-N-methyl-amino, N-1-Methylethylsulfonyl-N-methyl-amino, N-n-Butylsulfonyl-N-methyl-amino, N-1-Methylpropylsulfonyl-N-methyl-amino, N-2-Methylpropylsulfonyl-N-methyl-amino und N-1,1-Dimethylethylsulfonyl-N-methyl-amino, insbesondere N-Methylsulfonyl-N-methyl-

40

amino;

45

N-C₁-C₄-Alkylsulfonyl-N-ethyl-amino wie N-Methylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-Ethylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-n-Propylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-1-Methylethylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-n-Butylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-1-Methylpropylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-2-Methylpropylsulfonyl-N-ethyl-amino und N-1,1-Dimethylethylsulfonyl-N-ethyl-amino, insbesondere N-Methylsulfonyl-N-ethyl-amino;

C₁-C₄-Halogenalkylthio wie Chlormethylthio, Dichlormethylthio, Trichlormethylthio, Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlorfluormethylthio, Chlordifluormethylthio, 1-Fluorethylthio, 2-Fluorethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2 fluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio und Pentafluorethylthio, insbesondere Trifluormethylthio.

Die vorstehend definierte Gruppe -(Y)_n-CO-R⁸ steht beispielsweise für

C₁-C₄-Alkylcarbonyl wie Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n-Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, n-Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl und 1,1-Dimethylethylcarbonyl, insbesondere Methylcarbonyl;

C₁-C₄-Alkoxy carbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n-Propoxy carbonyl, 1-Methylethoxy carbonyl, n-Butoxy carbonyl, 1-Methylpropoxy carbonyl, 2-Methylpropoxy carbonyl und 1,1-Dimethylethoxy carbonyl, insbesondere Methoxycarbonyl;

N-C₁-C₄-Alkylcarbamoyl wie N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-n-Propylcarbamoyl, N-1-Methylethylcarbamoyl, N-n-Butylcarbamoyl, N-1-Methylpropylcarbamoyl, N-2-Methylpropylcarbamoyl und N-1,1-Dimethylethylcarbamoyl, insbesondere N-Methylcarbamoyl;

Di-C₁-C₄-Alkylcarbamoyl wie Dimethylcarbamoyl, Diethylcarbamoyl, Dipropylcarbamoyl, Dibutylcarbamoyl, N-Methyl-N-ethylcarbamoyl, N-Methyl-N-propylcarbamoyl, N-Methyl-N-1-methylethylcarbamoyl, N-Methyl-N-1,1-Dimethylethylcarbamoyl, Di-1-Methylethylcarbamoyl, N-Ethyl-N-1-Methylethylcarbamoyl und N-Ethyl-N-1,1-dimethylethylcarbamoyl; insbesondere Dimethylcarbamoyl;

C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy wie Methylcarbonyloxy, Ethylcarbonyloxy, n-Propylcarbonyloxy, 1-Methylethylcarbonyloxy, n-Butylcarbonyloxy, 1-Methylpropylcarbonyloxy, 2-Methylpropylcarbonyloxy und 1,1-Dimethylethylcarbonyloxy, insbesondere Methylcarbonyloxy;

C₁-C₄-Alkylcarbonylamino wie Methylcarbonylamino, Ethylcarbonylamino, n-Propylcarbonylamino, 1-Methylethylcarbonylamino, n-Butylcarbonylamino, 1-Methylpropylcarbonylamino, 2-Methylpro-

pylcarbonylamino und 1,1-Dimethylethylcarbonylamino, insbesondere Methylcarbonylamino;

N-C₁-C₄-Alkylcarbonyl-N-methyl-amino wie N-Methylcarbonyl-N-methyl-amino, N-Ethylcarbonyl-N-methyl-amino, N-n-Propylcarbonyl-N-methyl-amino, N-1-Methylethylcarbonyl-N-methyl-amino, N-n-Butylcarbonyl-N-methyl-amino, N-1-Methylpropylcarbonyl-N-methyl-amino, N-2-Methylpropylcarbonyl-N-methyl-amino und N-1,1-Dimethylethylcarbonyl-N-methyl-amino, insbesondere N-Methylcarbonyl-N-methyl-amino.

Z steht beispielsweise für:

5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gesättigter oder ungesättigter Rest, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, beispielsweise fünfring Heteroaromaten wie 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,2,3-Oxadiazol-4-yl, 1,2,3-Oxadiazol-5-yl, 1,2,5-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4-yl, 1,2,3-Thiadiazol-5-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Triazol-2-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,3-Triazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-5-yl, Tetrazol-5-yl, insbesondere 2-Thiazolyl und 3-Isoxazolyl;

sechsring Heteroaromaten wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-6-yl, 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl;

5- bis 6-gliedrige, gesättigte oder teilweise ungesättigte Heterocyclen, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatom wie 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, Tetrahydrothiopyran-2-yl, Tetrahydrothiopyran-3-yl, Tetrahydrothiopyran-4-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl, 1,3-Dithiolan-4-yl, 1,3-Dithian-2-yl, 1,3-Dithian-4-yl, 5,6-Dihydro-4H-1,3-thiazin-2-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl, 1-Pyrrolidinyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Iso-

19

thiazolidinyl, 5-Isotiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl,
4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl,
5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl,
5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxa-
10 diazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadia-
zolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,3,4-Oxadia-
zolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl,
2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydro-
fur-2-yl, 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydro-
10 thien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl,
2,3-Pyrrolin-2-yl, 2,3-Pyrrolin-3-yl, 2,4-Pyrrolin-2-yl,
2,4-Pyrrolin-3-yl, 2,3-Isioxazolin-3-yl, 3,4-Isioxazolin-3-yl,
4,5-Isioxazolin-3-yl, 2,3-Isioxazolin-4-yl, 3,4-Isioxazolin-4-yl,
4,5-Isioxazolin-4-yl, 2,3-Isioxazolin-5-yl, 3,4-Isioxazolin-5-yl,
15 4,5-Isioxazolin-5-yl, 2,3-Isotiazolin-3-yl, 3,4-Isotiazolin-3-yl,
4,5-Isotiazolin-3-yl, 2,3-Isotiazolin-4-yl, 3,4-Isotia-
zolin-4-yl, 4,5-Isotiazolin-4-yl, 2,3-Isotiazolin-5-yl,
3,4-Isotiazolin-5-yl, 4,5-Isotiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyra-
zol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl,
20 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydro-
pyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl,
3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydro-
pyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl,
2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxa-
25 zol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 4,5-Dihydrooxazol-2-yl, 4,5-Di-
hydrooxazol-4-yl, 4,5-Dihydrooxazol-5-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl,
1,3-Dioxolan-4-yl, 1,3-Dioxan-5-yl, 1,4-Dioxan-2-yl,
2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 3-Tetrahydropyrida-
ziny, 4-Tetrahydropyridaziny, 2-Tetrahydropyrimidinyl, 4-Tetra-
30 hydropyrimidinyl, 5-Tetrahydropyrimidinyl, 2-Tetrahydropyrazinyl,
1,3,5-Tetrahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Tetrahydrotriazin-3-yl,
insbesondere 2-Tetrahydrofuran-1-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl und
1,3-Dioxan-2-yl,

35 der gegebenenfalls durch

Halogen wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor oder Chlor,

Cyano, Nitro,

40

eine Gruppe -COR⁸, beispielsweise Alkylcarbonyl wie vorstehend ge-
nannt, Alkoxycarbonyl wie vorstehend genannt, N-Alkylcarbamo-
yl wie vorstehend genannt, Dialkylcarbamo-yl wie vorstehend genannt;

45

C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt,

C₁-C₄-Halogenalkyl wie beispielsweise Chlormethyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluor-
5 methyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 1,1,2,2-Tetrafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethyl und Pentafluorethyl, Decafluorbutyl, 1,1-Bis-trifluor-
methyl-2,2,2-trifluorethyl, bevorzugt Difluormethyl, Trifluor-
methyl, Trichlormethyl und Chlordifluormethyl;

10

C₃-C₈-Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, insbesondere Cyclopropyl und Cyclohexyl;

15 C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt,

C₁-C₄-Halogenalkoxy wie beispielsweise Chlormethoxy, Dichlor-
methoxy, Trichlormethoxy, Fluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluor-
methoxy, Chlordifluormethoxy, Dichlorfluormethoxy, 1-Fluor-
20 ethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluor-
ethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und
Pentafluorethoxy, insbesondere C₁-C₃-Halogenalkoxy wie 2,2,2-Tri-
fluorethyloxy und 2-Chlor-2,2-difluorethoxy;

25 C₁-C₄-Alkylthio wie vorstehend genannt,

C₁-C₄-Halogenalkylthio wie vorstehend genannt,

Di-C₁-C₄-Alkylamino wie beispielsweise Dimethylamino, Diethyl-
30 amino, Dipropylamino, Dibutylamino, N-Methyl-N-ethylamino, N-
Methyl-N-propylamino, N-Methyl-N-1-methylethylamino, N-
Methyl-N-1,1-Dimethylethylamino, Di-1-Methylethylamino, N-
Ethyl-N-1-methylethylamino und N-Ethyl-N-1,1-dimethylethylamino;

35 gegebenenfalls substituiertes Phenyl

oder eine Oxogruppe, die gegebenenfalls auch in der tautomeren
Form als Hydroxygruppe vorliegen kann, substituiert ist, bei-
spielsweise Thiazolin-4,5-dion-2-yl, 3-Oxo-3H-1,2,4-dithiazolyl
40 oder 2-Oxo-2H-1,3,4-dithiazolyl.

Benzokondensierte 5- oder 6-Ring-Heteroaromaten sind beispiels-
weise Benzofuranyl, Benzothienyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Benz-
isoxazolyl, Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl, Benzpyrazolyl,
45 Indazolyl, 1,2,3-Benzothiadiazolyl, 2,1,3-Benzothiadiazolyl,
Benzotriazolyl, Benzofuroxanyl, Chinolinyl, Isochinolinyl,
Cinnolinyl, Chinazolinyl, Chinoxalinyll oder Phthalazinyl. Bei-

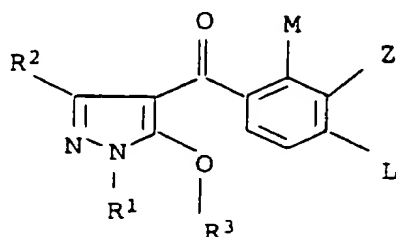
21

spiele für besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Verbindungen der Struktur Id

5

10



Id

15

20

25

30

35

40

45

Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
1.189	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thienyl
1.190	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Thienyl
1.191	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Furyl
1.192	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Furyl
1.193	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-isoxazol-5-yl
1.194	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Thiazolyl
1.195	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Thiazolyl
1.196	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl
1.197	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-isothiazol-5-yl
1.198	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isoxazolyl
1.199	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Phenyl-thiazol-2-yl
1.200	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Pyridyl
1.201	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Pyridyl
1.202	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Pyridyl
1.203	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-2-pyrrolyl
1.204	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl
1.205	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Benzthiazolyl
1.206	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Chinolinyl
1.207	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Chinolinyl
1.208	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-benzimidazol-2-yl
1.209	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Oxazolyl
1.210	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Phenyl-pyrazol-5-yl
1.211	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-pyrazol-3-yl
1.212	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-pyrazol-5-yl
1.213	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dimethyl-pyrazol-3-yl
1.214	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Phenyl-pyrazol-3-yl
1.215	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,4-Dimethyl-pyrazol-5-yl
1.216	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Oxazolyl
1.217	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dimethyl-pyrazol-4-yl
1.218	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,5-Dimethyl-pyrazol-4-yl

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
5	1.219	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-pyrazol-4-yl
	1.220	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dimethyl-pyrazol-5-yl
	1.221	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-oxazol-2-yl
	1.222	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methylthio-thiazol-2-yl
	1.223	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methylthio-thiazol-2-yl
10	1.224	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methoxy-1-methyl-pyrazol-5-yl
	1.225	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Cyclopropyl-isoxazol-5-yl
	1.226	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isopropyl-isoxazol-5-yl
	1.227	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	(3-Methyl-phenyl)-thiazol-2-yl
	1.228	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-thiazol-2-yl
15	1.229	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Brom-2-thienyl
	1.230	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-2-thienyl
	1.231	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-2-thienyl
	1.232	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-thiazol-2-yl
	1.233	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Chlor-thiazol-2-yl
20	1.234	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-Dimethyl-thiazol-2-yl
	1.235	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Phenyl-thiazol-2-yl
	1.236	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Methoxy-thiazol-5-yl
	1.237	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-2-pyridyl
	1.238	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6(2-Methoxyethyl)-2-pyridyl
25	1.239	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-Methylthio-2-pyridyl
	1.240	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-Methoxy-3-pyridyl
	1.241	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-Methoxy-2-pyridyl
	1.242	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-Methyl-2-pyridyl
	1.243	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-(2,2,2-Trifluor-ethoxy)-2-pyridyl
30	1.244	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-(2,2,2-Trifluor-ethoxy)-3-pyridyl
	1.245	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Pyrimidinyl
	1.246	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	6-Dimethylamino-3-pyridyl
	1.247	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,2,4-Thiadiazol-5-yl
	1.248	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Ehtoxycarbonyl-1-methyl-pyrazol-5-yl
40	1.249	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Methylthio-pyrimidin-5-yl
	1.250	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Pyrimidinyl
	1.251	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Methylthio-pyrimidin-4-yl
	1.252	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methylthiol-1,3,4-thiadiazol-2-yl
	1.253	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methoxy-1,3,4-thiadiazol-2-yl
45	1.254	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-Dihydro-thiazol-2-yl
	1.255	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-oxazol-2-yl
	1.256	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Phenyl-oxazol-2-yl

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
5	1.257	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Methyl-oxazol-5-yl
	1.258	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Phenyl-oxazol-5-yl
	1.259	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Methyl-1,3,4-oxadiazol-3-yl
	1.260	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl
	1.261	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-5-yl
10	1.262	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Trifluoromethyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl
	1.263	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl
	1.264	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl
	1.265	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Phenyl-isoxazol-3-yl
	1.266	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-(4-Chlorophenyl)-1,2,4-triazol-2-yl
15	1.267	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Cyano-4,5-dihydro-isoxazol-3-yl
	1.268	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5,6-Dihydro-4H-1,3-thiazin-2-yl
	1.269	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dithiolan-2-yl
	1.270	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dioxolan-2-yl
	1.271	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dithian-2-yl
20	1.272	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dioxan-2-yl
	1.273	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Oxathiolan-2-yl
	1.274	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,2,4-Triazol-1-yl
	1.275	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl
	1.276	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1,2,4-Thiadiazol-5-yl
25	1.277	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	Thiazolin-4,5-dion-2-yl
	1.278	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Oxo-3-H-1,2,4-dithiazol-5-yl
	1.279	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Oxo-2-H-1,3,4-dithiazol-5-yl
	1.280	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Thienyl
	1.281	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Furyl
30	1.282	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Furyl
	1.283	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-isoxazol-5-yl
	1.284	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Thiazolyl
	1.285	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Thiazolyl
	1.286	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl
35	1.287	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isoxazolyl
	1.288	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Pyridyl
	1.289	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Pyridyl
	1.290	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Pyridyl
	1.291	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Benzthiazolyl
40	1.292	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Chinolinyl
	1.293	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-oxazol-2-yl
	1.294	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Pyrimidinyl
	1.295	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Thienyl

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
5	1.296	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Furyl
	1.297	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Furyl
	1.298	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-isoxazol-5-yl
	1.299	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Thiazolyl
	1.300	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Thiazolyl
10	1.301	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl
	1.302	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isoxazolyl
	1.303	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Pyridyl
	1.304	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Pyridyl
	1.305	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Pyridyl
15	1.306	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Benzthiazolyl
	1.307	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Chinolinyl
	1.308	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-oxazol-2-yl
	1.309	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Pyrimidinyl
	1.310	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Thienyl
20	1.311	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Furyl
	1.312	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Furyl
	1.313	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-isoxazol-5-yl
	1.314	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Thiazolyl
	1.315	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Thiazolyl
25	1.316	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl
	1.317	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isoxazolyl
	1.318	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Pyridyl
	1.319	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Pyridyl
	1.320	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Pyridyl
30	1.321	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Benzthiazolyl
	1.322	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Me	2-Chinolinyl
	1.323	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Me	4-Methyl-oxazol-2-yl
	1.324	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	5-Pyrimidinyl
	1.325	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	3-Thienyl
35	1.326	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	2-Furyl
	1.327	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	3-Furyl
	1.328	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	3-Methyl-isoxazol-5-yl
	1.329	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	5-Thiazolyl
	1.330	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	4-Thiazolyl
40	1.331	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	2-Thiazolyl
	1.332	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	3-Isoxazolyl
	1.333	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	2-Pyridyl
	1.334	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	3-Pyridyl
	1.335	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	4-Pyridyl
45	1.336	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Me	2-Benzthiazolyl

25

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
	1.337	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Chinolinyl
	1.338	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	4-Methyl-oxazol-2-yl
5	1.339	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	CH ₃	5-Pyrimidinyl
	1.340	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	3-Thienyl
	1.341	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Furyl
10	1.342	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	3-Furyl
	1.343	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	3-Methyl-isoxazol-5-yl
15	1.344	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	5-Thiazolyl
	1.345	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	4-Thiazolyl
20	1.346	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Thiazolyl
	1.347	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	3-Isoxazolyl
25	1.348	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Pyridyl
	1.349	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	3-Pyridyl
30	1.350	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	4-Pyridyl
	1.351	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Benzthiazolyl
35	1.352	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Chinolinyl
	1.353	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	4-Methyl-oxazol-2-yl
40	1.354	CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	SO ₂ CH ₃	CH ₃	5-Pyrimidinyl
	1.355	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thienyl
45	1.356	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Thienyl
	1.357	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Furyl

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z
	1.358	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Furyl
	1.359	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-isoxazol-5-yl
5	1.360	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Thiazolyl
	1.361	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Thiazolyl
	1.362	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl
	1.363	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-isothiazol-5-yl
	1.364	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isoxazolyl
10	1.365	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Phenyl-thiazol-2-yl
	1.366	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Pyridyl
	1.367	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Pyridyl
	1.368	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Pyridyl
15	1.369	CH₃	CF₃	H	SO₂CH₃	Cl	1-Methyl-2-pyrrolyl
	1.370	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl
	1.371	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Benzthiazolyl
	1.372	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Chinolinyl
	1.373	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Chinolinyl
20	1.374	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-benzimidazol-2-yl
	1.375	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Oxazolyl
	1.376	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Oxazolyl

Die Verbindungen I und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze
 25 eignen sich - sowohl als Isomerengemische als auch in Form der
 reinen Isomeren - als Herbizide. Die I enthaltenden herbiziden
 Mittel bekämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut,
 besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis,
 Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schad-
 30 gräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser
 Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

Unter Berücksichtigung der Vielseitigkeit der Applikationsmetho-
 den können die Verbindungen I bzw. sie enthaltende Mittel noch in
 35 einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung uner-
 wünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen bei-
 spielsweise folgende Kulturen:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus
 40 officinalis, Beta vulgaris spp. altissima, Beta vulgaris spp.
 rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var.
 napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis,
 Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus
 sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica),
 45 Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis
 guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum,
 (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium),

Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spp., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spp., Nicotiana tabacum (N. rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spp., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera, Zea mays.

Darüber hinaus können die Verbindungen I auch in Kulturen, die durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwandt werden.

Die Applikation der herbiziden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Als inerte Zusatzstoffe kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlen-
teeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, alkylierte Benzole oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel, wie N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe (Adjuvantien) kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Konzentrationen der Wirkstoffe I in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden

dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

- I 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1.28 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- 10
- 15
- II 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1.28 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenyl und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- 20
- 25
- III 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.28 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 1.280 bis 280 °C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- 30
- 35
- IV 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.28 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-a-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- 40
- 45

30

- V 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.28 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- 5 VI 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.28 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykoether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- 10 VII 1 Gewichtsteil der Verbindung Nr. 1.28 wird in einer Mischung gelöst, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 20 Gewichtsteilen ethoxyliertem Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen ethoxyliertem Rizinusöl besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 15 VIII 1 Gewichtsteil der Verbindung Nr. 1.28 wird in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 20 Gewichtsteilen Emulphor EL besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 25 Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Pyrazolyl-benzoylderivate I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstums-regulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,
- 30 1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2, 6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, die in 2-Stellung z. B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen, Chinolincarbon-
- 35 säurederivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Aryloxy-, Heteroaryloxyphenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.
- Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen I allein oder
- 40 in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von
- 45 Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0.001 bis 3.0, vorzugsweise 0.01 bis 1.0 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

5 Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der Pyrazolyl-benzoylderivate der Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

- 10 Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

- Bei Voraufaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder
15 emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt~ bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Test-
20 pflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

- Zum Zweck der Nachaufaufbehandlung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm ange-
25 zogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen werden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt.

- 30 Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 - 25°C bzw. 20 - 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.
35

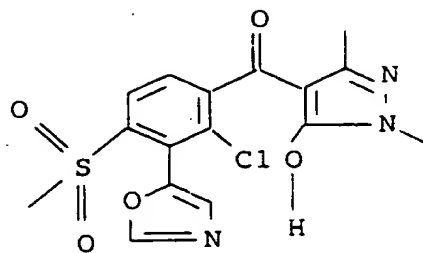
- Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler
40 Wachstumsverlauf.

32

Tabelle 2 - Herbizide Aktivität bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus

5

10



15

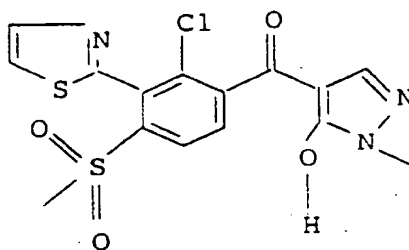
Bsp. -Nr.	1.28	
Aufwandmenge (kg/ha a. S.)	0.125	0.0625
Testpflanzen	Schädigung in %	
ZEAMX	10	0
CHEAL	95	95
SINAL	90	90

20

Tabelle 3 - Herbizide Aktivität bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus

25

30



35

40

Bsp. -Nr.	1.98	
Aufwandmenge (kg/ha a. S.)	0.125	0.0625
Testpflanzen	Schädigung in %	
ZEAMX	15	10
ECHCG	100	100
SETFA	98	90
CHEAL	98	98
SINAL	100	95

45

Herstellungsbeispiele

A) Herstellung der Ausgangsstoffe

5 1. 2-Chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester

- a. Zu einer Suspension von 286 g (2.14 mol) Aluminiumtrichlorid in 420 ml 1,2-Dichlorethan wurde bei 15-20°C eine Lösung von 157 g (2 mol) Acetylchlorid in 420 ml 1,2-Dichlorethan getropft. Anschließend wurde eine Lösung von 346 g (2 mol) 2-Chlor-6-methylthio-toluol in 1 l 1,2-Dichlorethan zugetropft. Nach 12 Stunden Nachrühren wurde das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus 3 l Eis und 1 l konz. HCl gegossen. Es wurde mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Man erhielt 256 g (60 % d.Th.) 2-Chlor-3-methyl-4-methylthio-acetophenon,
Fp.: 46°C

- b. 163 g (0.76 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylthio-acetophenon wurden in 1,5 l Eisessig gelöst, mit 18,6 g Natriumwolframat versetzt und unter Kühlung 173,3 g 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung zugetropft. Es wurde 2 Tage nachgerührt und anschließend mit Wasser verdünnt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 164 g (88% d. Th.) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-acetophenon, Fp.: 110-111°C

- c. 82 g (0.33 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-acetophenon wurden in 700 ml Dioxan gelöst und bei Raumtemperatur mit 1 l einer 12,5 %igen Natriumhypochloritlösung versetzt. Anschließend wurde 1 Stunde bei 80°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen bildeten sich zwei Phasen, von denen die untere mit Wasser verdünnt und schwach angesäuert wurde. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Man erhielt 60 g (73 % d.Th) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoesäure, Fp.: 230-231°C.

- d. 100 g (0.4 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoesäure wurden in 1 l Methanol gelöst und bei Rückflußtemperatur 5 Stunden mit HCl begast. Anschließend wird eingeeengt.

5

Man erhielt 88.5 g (84 % d.Th.) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 107-108°C

10

- e. 82 g (0.31 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester werden in 2l Tetrachlormethan gelöst und unter Belichtung portionsweise mit 56 g (0.31 mol) N-Bromsuccinimid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand in 200 ml Methyl-tert.-butylether aufgenommen. Die Lösung wird mit Petrolether versetzt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und getrocknet.

15

Man erhielt 74,5 g (70 % d.Th) 3-Brommethyl-2-chlor-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 74-75°C.

20

- f. Eine Lösung von 41 g (0.12 mol) 3-Brommethyl-2-chlor-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester in 250 ml Acetonitril wurde mit 42,1 g (0.36 mol) N-Methylmorpholin-N-oxid versetzt. Der Ansatz wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, anschließend eingeeengt und der Rückstand in Essigester aufgenommen. Die Lösung wurde mit Wasser extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.

25

30

Man erhielt 31,2 g (94 % d.Th.) 2-Chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 98-105°C

2. 2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(trifluormethylsulfonyl)oxy-benzoesäure-methylester

35

- a. 101 g (0.41 mol) 2-Chlor-3-hydroxy-4-methylsulfonyl-benzoesäure werden in 1,3l Methanol gelöst und unter Rückfluß 4 Stunden mit HCl begast. Die Lösung wurde eingeeengt, der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen und mit K₂CO₃-Lösung extrahiert. Die wäßrige Phase wurde mit verdünnter Salzsäure auf pH 7 eingestellt und mit Dichlormethan gewaschen. Anschließend wurde auf pH 1 angesäuert und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert.

40

45

Man erhielt 76,2 g (71 % d.Th.) 2-Chlor-3-hydroxy-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester.

35

5 b. Eine Lösung aus 76 g (0,29 mol) 2-Chlor-3-hydroxy-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester und 68 g Pyridin in 700 ml Dichlormethan wurde bei -20°C mit 89 g (0,32 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid versetzt. Die Lösung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulphat getrocknet und eingeeengt.

10 Man erhielt 94 g (82 % d.Th) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(trifluormethylsulfonyl)oxy-benzoesäuremethylester, Fp.: 69°C.

B) Herstellung der Zwischenprodukte

15

1. 3-(3-Isopropylisoxazol-5-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester

20 a. 30 g (102 mmol) 3-Brom-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, 90 mg Palladiumdichlorid und 240 mg Triphenylphosphin in 200 ml Diethylamin und 60 ml Dimethylformamid werden mit 10 g (102 mmol) (Trimethylsilyl)-acetylen und 180 mg Kupfer-I-jodid versetzt und 4,5 Stunden bei 40°C gerührt. Anschließend wurde noch 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel chromatographiert.

25

30

Man erhielt 17,3g (55% d.Th.) 4-Methylsulfonyl-3-(trimethylsilyl)ethinyl-benzoesäuremethylester als Öl.

35 b. 25 g 4-Methylsulfonyl-3-(trimethylsilyl)ethinyl-benzoesäuremethylester werden mit 100 ml Methanol und 0,9 g Kaliumkarbonat 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde vom Feststoff abgesaugt, eingeeengt und mit Essigester/Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.

35

40

Man erhielt 15 g (79 % d.Th.) 4-Methylsulfonyl-3-ethinyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 95-98°C.

45 c. 13,5 g (57 mmol) 4-Methylsulfonyl-3-ethinyl-benzoesäuremethylester werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, mit 5,2g (60 mmol) Isobutyraldehydoxim versetzt und 41 g einer 12,5 %igen Natriumhypochloritlösung zugetropft. Anschließend wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Der Reaktionsansatz wurde anschließend mit

36

Dichlormethan/Wasser extrahiert, die organische Phase eingengt und der Rückstand über Kieselgel mit Toluol/Essigester als Laufmittel chromatographiert.

5 Man erhielt 8,8 g (48 % d.Th.) 3-(3-Isopropyl-isoxazol-5-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 102-104°C.

10 2. 2-Chlor-3-(isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester

15 a. 15 g (54 mmol) 2-Chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester (Beisp. A.1.) und 4,2 g (60 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid werden mit 300 ml Methanol gerührt und eine Lösung von 3,18 g (30 mmol) Natriumcarbonat in 80 ml Wasser zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Methanol abdestilliert und der Ansatz mit Ether/Wasser extrahiert. Die Etherphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt.

20 Man erhält 14,4 g (91% d.Th.) 2-Chlor-3-hydroxyiminomethyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 126-128 °C.

25 b. 5,3 g (18 mmol) 2-Chlor-3-hydroxyiminomethyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und bei 0-5°C 30 Minuten lang Acetylen eingeleitet. Anschließend wird mit einer Spatelspitze Natriumacetat versetzt und 15ml einer 10%igen Natriumhypochlorit-Lösung bei 10°C unter weiterer Acetylen-Einleitung zutropft. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 15 Minuten Acetylen bei 10°C eingeleitet und anschließend 12 Stunden nachgerührt. Danach werden die Phasen getrennt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt.

35 Man erhält 4,8 g (84 % d.Th.) 2-Chlor-3-(isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 145-147°C.

40 3. 2-Chlor-3-(thiazol-2-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester

45 33 g (88 mmol) 2-(Tributylstannyl)-thiazol, 17,5 g (44 mmol) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(trifluormethylsulfonyl)oxy-benzoesäuremethylester (Beisp. A.2.) , 5,8 g Lithiumchlorid, 1g

37

Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium-(0), eine Spatelspitze 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol und 200 ml 1,4-Dioxan werden in einem Autoklaven 3 Stunden bei 140 °C unter Eigendruck gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung über eine Kieselgelschicht abfiltriert, mit Methyl-tert.-butyl-ether nachgewaschen und eingeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel mit Toluol/Essigester als Laufmittel chromatographiert.

5

10

Man erhält 9,1 g (62,6% d.Th.) 2-Chlor-3-(thiazol-2-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 135-138 °C.

4. 2-Chlor-3-(oxazol-5-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester

15

25 g (0,09 mol) 2-Chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester (Beisp. A.1.), 17,6 g (0,09 mol) Tosylmethylenisocyanid und 6,2 g (0,045 mol) fein gepulvertes Kaliumcarbonat werden mit 450 ml Methanol 5 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Essigester aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die Essigesterphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.

20

25

Man erhält 24,7 g (87 % d.Th.) 2-Chlor-3-(oxazol-5-yl)-4-methylsulfonylbenzoesäuremethylester, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)
 δ : 8,24 (d,1H), 8,15 (s,1H), 8,01 (d,1H), 7,40 (s,1H),
4,0 (s,3H), 2,96 (s,3H)

30

In analoger Weise werden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Zwischenprodukte erhalten:

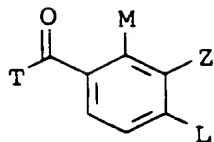
35

40

45

Tabelle 4

5



IIIa

10	Nr.	T	L	M	Z	Phys. Daten FP [°C] bzw. ¹ H-NMR
	4.1	Methoxy	-SO ₂ Me	Cl	3-Furyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ: 8,24 (d,1H), 7,82 (d,1H), 7,64 (m,2H), 6,55 (s,1H) 3,99 (s,3H), 2,80 (s,3H)
15	4.2	Methoxy	-SO ₂ Me	H	2-Thiazolyl	95 - 98
	4.3	Ethoxy	-SO ₂ Et	Cl	2-Thiazolyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ: 8,18 (d,1H), 7,97 (m,2H), 7,71 (d,1H), 4,47 (q,2H) 3,36 (q,2H), 1,42 (t,3H), 1,24 (t,3H)
20	4.4	OH	-SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl	288-290
	4.5	OH	-SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thienyl	177-180
	4.6	OH	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Thienyl	175-178
	4.7	OH	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Furyl	167-171
25	4.8	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Thienyl	91-95
	4.9	OH	-SO ₂ CH ₃	H	2-Furyl	219-223
	4.10	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Furyl	103-106
	4.11	OH	-SO ₂ CH ₃	H	2-Thienyl	222-224
30	4.12	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isoxa- zolyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,62 (1H); 8,18 (1H); 8,00 (1H); 6,58 (1H); 3,98 (3H); 3,22 (3H)
	4.13	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-Phenyl- oxazol-2-yl	115-118
35	4.14	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-Oxazolyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,76 (1H); 8,22 (1H); 8,10 (1H); 7,63 (1H); 4,04 (3H); 3,08 (3H)
40	4.15	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-Cyclo- propylis- oxazolyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,20 (1H); 7,95 (1H); 6,12 (1H); 3,98 (3H); 3,22 (3H); 2,15 (1H); 1,03-1,09 (4H)
45	4.16	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-Dihy- droisoxa- zol-3-yl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,12 (1H); 7,98 (1H); 4,60 (2H); 3,98 (3H); 3,42 (2H); 3,25 (3H)

	Nr.	T	L	M	Z	Phys. Daten
						FP [°C] bzw. ¹ H-NMR
5	4.17	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl	102-105
	4.18	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-Dihydro-oxazol-2-yl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,08 (1H); 7,98 (1H); 4,57 (2H); 4,12 (2H); 3,98 (3H); 3,29 (3H)
10	4.19	OH	-SO ₂ CH ₃	Cl	3-Furyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,29 (1H); 8,02 (1H); 7,67 (2H); 6,59 (1H); 2,83 (3H)
15	4.20	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	3-Thienyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,23 (1H); 7,84 (1H); 7,49 (2H); 7,13 (1H); 3,98 (3H); 2,62 (3H)
20	4.21	OH	-SO ₂ CH ₃	H	3-Furyl	200-202
	4.22	OH	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-4-phenyl-thiazol-2-yl	200-204

Tabelle 5

25 C) Herstellung der Endprodukte

1. 1,3-Dimethyl-4-[2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(oxazol-5-yl)-benzoyl]-5-hydroxy-pyrazol (Beispiel 1.28)

- 30 a. 1,22 g (10,9 mmol) 1,3-Dimethyl-5-hydroxypyrazol und 1,1 g (10,9 mmol) Triethylamin werden in 75 ml Acetonitril gelöst und bei 0°C mit 3,5 g (10,9 mmol) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(oxazol-5-yl)-benzoylchlorid in 50 ml Acetonitril versetzt. Es wird
- 35 1 Stunde bei 0°C nachgerührt und anschließend bei Raumtemperatur 4,45 g (44 mmol) Triethylamin und 0,61 g (7,2 mmol) Acetocyanhydrin zugetropft. Die Lösung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird zunächst mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Methyl-tert.-butylether extrahiert. Die Etherphase wird dann mit 5 % Kaliumcarbonatlösung extrahiert. Aus der wäßrigen Phase wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Produkt mit Essigester extrahiert. Die Essigesterphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt.
- 40
- 45

40

Man erhält 1,2 g Rohprodukt, das Säulenchromatographisch gereinigt wird.

Man erhält 0,4 g (27 % d.Th.)

5

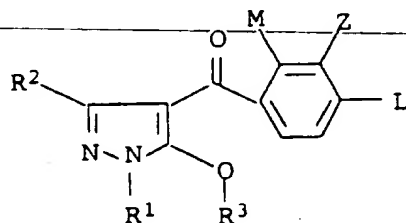
1,3-Dimethyl-4-[2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(oxazol-5-yl)-benzoyl]-5-hydroxy-pyrazol,
Fp.: 236 - 241°C.

10

In analoger Weise werden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen erhalten:

Tabelle 5

15



20

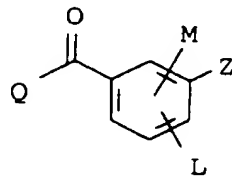
Nr.	R ¹	R ²	R ³	L	M	Z	FP [°C] bzw. ¹ H-NMR
5.1.	CH ₃	CF ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Oxazolyl	183-190
5.2	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Oxazolyl	236-241
5.3	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isloxazolyl	117-130
5.4	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-Dihydroisoxazol-3-yl	125-130
5.5	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-Dihydroisoxazol-3-yl	61-65
5.6	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isloxazolyl	175-178
5.7	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl	125
5.8	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thienyl	90
5.9	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl	78
5.10	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl	191-194

40

45

Patentansprüche

1. Pyrazol-4-yl-benzoylderivate der Formel I



I

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- L, M Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein bis fünf Halogenatome oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können, Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -(Y)_n-S(O)_mR⁷ oder eine Gruppe -(Y)_n-CO-R⁸
- Z ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gesättigter oder ungesättigter Rest, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, der gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -CO-R⁸, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Di-C₁-C₄-Alkylamino, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder eine Oxogruppe, die gegebenenfalls auch in der tautomeren Form als Hydroxygruppe vorliegen kann, substituiert ist oder der mit einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten Phenylring, einem ankondensierten Carbocyclus oder einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Di-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten zweiten Heterocyclus ein bicyclisches System bildet.

Y O, NR⁹

n null oder eins

m null, eins oder zwei

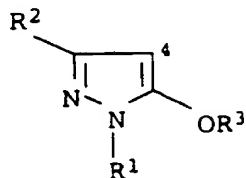
R⁷ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder NR⁹R¹⁰R⁸ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, oder NR⁹R¹⁰R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl

42

R¹⁰ C₁-C₄-Alkyl

Q ein in Stellung 4 verknüpfter Pyrazolring der Formel II

5



II

in welcher

10

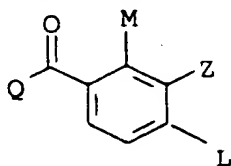
R¹ C₁-C₄-AlkylR² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl undR³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Alkylphenylsulfonyl bedeuten,

sowie landwirtschaftlich übliche Salze der Verbindungen I.

15

2. Pyrazol-4-yl-benzoylderivate der Formel Ia

20



Ia

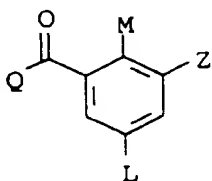
25

in der L für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano und M für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano steht und Q und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

30

3. Pyrazolbenzoylderivate der Formel Ib

35



Ib

40

in der L und M für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano stehen und Q und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

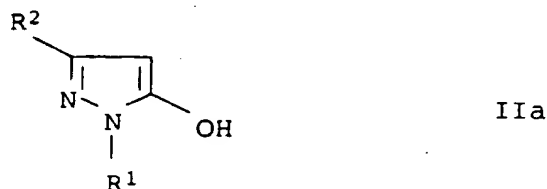
45

4. Pyrazol-4-yl-benzoylderivate der Formel I gemäß Anspruch 1 in der die Reste L bzw. M für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Methylthio, Chlor, Cyano, Methylsulfonyl, Nitro oder Trifluormethyl stehen.

5

5. Verfahren zur Herstellung der Pyrazol-4-yl-benzoylderivate der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pyrazole der Formel IIa

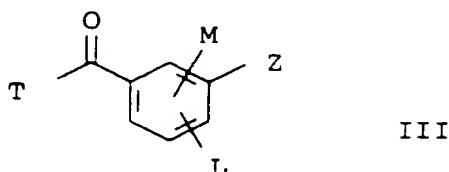
10



15

mit einem Benzoylderivat der Formel III

20



25

wobei T = Halogen bedeutet und L, M und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, umgesetzt.

30

6. Herbizides Mittel, enthaltend mindestens ein Pyrazol-4-yl-benzoylderivat der Formel I gemäß Anspruch 1 und übliche inerte Zusatzstoffe.

35

7. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge eines Pyrazol-4-yl-benzoylderivates der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

40

8. Pyrazol-4-yl-benzoylderivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der Z ein 5- oder 6-gliedriger Heteroaromat bedeutet, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, der gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Di-C₁-C₄-Alkylamino, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl substituiert ist oder ein gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl

45

44

oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierter benzokondensierter
5- oder 6-Ring-Heteroaromat;

und L, M und Q die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internat. Shales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00635

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D409/10 C07D413/10 C07D417/10 A01N43/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 282 944 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 21.September 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 293 - Seite 295; Anspruch 1 siehe Seite 47, Zeile 31 ---	1-8
Y	F.D. KING: "Medicinal Chemistry: Principles and Practice" 1994, THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB XP002000848 siehe Seite 208; Tabelle 2, 3. Eintrag: "CARBOXYLIC ESTER GROUP" ---	1-8
A	EP,A,0 410 552 (SCHERING AKTIENGESellschaft) 30.Januar 1991 siehe Seite 9 - Seite 10; Beispiele 1.01-1.12 -----	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18.April 1996

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

03.05.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Fink, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00635

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-282944	21-09-88	AU-B- 599468	19-07-90
		AU-B- 1309988	15-09-88
		CA-A- 1328260	05-04-94
		CN-B- 1023011	08-12-93
		DK-B- 170668	27-11-95
		SU-A- 1836018	23-08-93
		US-A- 4948887	14-08-90
		US-A- 5175299	29-12-92
		JP-A- 2000173	05-01-90
		US-A- 4885022	05-12-89
EP-A-410552	30-01-91	DE-A- 3925502	31-01-91
		CN-A- 1049013	06-02-91
		JP-A- 3066684	22-03-91

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/00635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D409/10 C07D413/10 C07D417/10 A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 282 944 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 21 September 1988 cited in the application see page 293 - page 295; claim 1 see page 47, line 31 ---	1-8
Y	F.D. KING: "Medicinal Chemistry: Principles and Practice" 1994, THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB XP002000848 siehe Seite 208; Tabelle 2, 3. Eintrag: "CARBOXYLIC ESTER GROUP" ---	1-8
A	EP,A,0 410 552 (SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT) 30 January 1991 see page 9 - page 10; examples 1.01-1.12 -----	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 1996

Date of mailing of the international search report

03.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fink, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No

PCT/EP 96/00635

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-282944	21-09-88	AU-B- 599468	19-07-90
		AU-B- 1309988	15-09-88
		CA-A- 1328260	05-04-94
		CN-B- 1023011	08-12-93
		DK-B- 170668	27-11-95
		SU-A- 1836018	23-08-93
		US-A- 4948887	14-08-90
		US-A- 5175299	29-12-92
		JP-A- 2000173	05-01-90
		US-A- 4885022	05-12-89
EP-A-410552	30-01-91	DE-A- 3925502	31-01-91
		CN-A- 1049013	06-02-91
		JP-A- 3066684	22-03-91